A MON ONCLE ET A MA TANTE.

Gage de mon Respect et du plus profond Dévouement.

A MESSIEURS BATILLIAT FRÈRES,

PHARMACIENS,

MES PREMIERS MAITRES.

Témoignage de ma Reconnaissance.

P. JOBERT.

FAITS GÉNÉRAUX

DE L'HISTOIRE DES ÉTHERS.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ECOLE DE PHARMACIE DE PARIS,

PAR PIERRE JOBERT,

DE CÉRON, DÉPARTEMENT DE SAÔNE-ET-LOIRE,

le 31 août 1839.



PARIS,

POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE DU CROISSANT-MONTMARTRE, 12.

1839.

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. DUMÉRIL.
RICHARD.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. BOUILLON-LAGRANGE, Directeur.
PELLETIER, Directeur adjoint.
ROBIQUET, Trésorier.

PROFESSEURS.

MM.	BUSSY.	Chimie.
	GAULTIER DE CLAUBRY.	
	LECANU.	Pharmacie.
	CHEVALLIER.	
	GUIBOURT.	Histoire Naturelle.
	GUILBERT.	
	GUYART.	Botanique.
	CLARION.	
	CAVENTOU.	Toxicologie.
	SOUBEIRAN	Physique.

NOTA. *L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

FAITS GÉNÉRAUX

DE L'HISTOIRE DES ÉTHERS.

DE L'HISTOIRE CHIMIQUE DES ÉTHERS.

Seule entre toutes les sciences, la chimie demeurait impuissante et stationnaire ; ses définitions étaient encore obscures, ses opérations difficiles et cachées, ses formules secrètes et empiriques; quelques hommes de génie venaient cependant de tenter avec de beaux succès de dévoiler aux yeux du vulgaire les arcanes de cet art diabolique, de cette infernale magie qui si souvent conduisit au bûcher et à la potence les plus fidèles de ses adeptes ; déjà le grand œuvre était délaissé ; la pierre philosophale reposait tranquille désormais dans le sein des mixtes, et les alchimistes de l'époque reprenaient une à une les opérations de leurs devanciers ; et, rejetant ce qu'ils avaient conservés pour étudier et conserver au contraire ce qu'ils avaient rejeté, on vit bientôt surgir de toutes parts des produits nouveaux et utiles, des composés précieux et remarquables par leurs singulières propriétés. Dès lors l'impulsion était donnée ; la route à parcourir devenait facile, et les résultats furent immenses. Sur les débris confus de l'ancienne alchimie s'éleva bientôt une science précise, éclairée, lumineuse, utile à tous, riche de faits et d'observations ; pour tout dire la chimie moderne fut créée.

A cette époque de recherches si laborieuses, mais obscures, de travaux si longs, mais tout aussi inutiles, par ces hommes qui se dévouaient de corps, d'âme et de biens à la recherche de ces heureuses chimères qui devaient donner l'immortalité à la race humaine, et ouvrir des trésors inépuisables à leur propre insatiabilité, jamais encore le nom d'éther n'avait été prononcé; ils avaient seulement leurs huiles volatiles et éthérées, qui pour eux étaient des corps

d'une substance subtile et précieuse ; ils ne prévoyaient, ils ne soupçonnaient donc rien de l'existence de cette multitude de composés que la chimie moderne connaît sous le nom générique d'éthers ; et comme celles de presque tous les composés organiques les propriétés et la nature de ces corps leur avaient entièrement échappé.

Cependant les mystères chimiques allaient s'éclaircissant depuis la fondation de l'académie d'Eleimento, de la Société royale de Londres, et de l'Académie des sciences de Paris. *Valérius Cordius* avait déjà donné depuis long-temps pour la préparation de l'éther un procédé au moyen duquel on obtenait un liquide huileux, que Paracelse avait décoré de son nom : c'était l'huile douce de vitriol de Paracelse ; quelle était la nature de ce corps, quelles étaient ses propriétés caractéristiques? nous l'ignorons ; mais toutefois de graves présomptions s'élèvent pour nous donner à penser que ce composé n'était autre que l'huile douce de vin.

Il n'est point nécessaire de remonter à une époque très reculée pour retrouver les premières notions exactes que les chimistes possédèrent sur les propriétés du premier, et peut-être encore du plus important de tous ces corps ; je veux parler de l'éther sulfurique.

Dès 1720 environ un chimiste allemand, que l'on ne retrouve plus dans les annales de la science, que quelques auteurs ont même regardé comme un être imaginaire, Frobenius, donna le premier pour la préparation de l'éther un procédé qui lui permit d'obtenir ce corps à un état de pureté assez avancé ; l'apparition de ce composé singulier, dont les propriétés durent paraître alors si remarquables, excita chez tous les chimistes une ardeur infatigable à se le procurer, et l'éther fut bientôt universellement étudié : on le connaissait en Bohême, à Mayence avant 1730 ; et cette même année, Godfrey Hankwitz, chimiste allemand établi à Londres, parvient à l'obtenir lui-même aussi pur que celui de Frobenius ; Geoffroy et Grosse, membres de l'académie, en reçurent chacun plusieurs flacons de la part des inventeurs.

Ne pensons point toutefois que ces recherches aient été faciles, que ces procédés aient été mis au jour par leur inventeur avec cette lucidité que la science réclame, et qu'elle a droit d'exiger de tous ceux qui la cultivent. Nous voyons au contraire les chimistes les plus habiles de l'époque, les Grosse, les Duhamel, les Hellot, s'occuper avidement de la préparation de l'éther, et n'arriver cependant à quelques résultats qu'après des expériences prolongées ; cela n'est-il point facile à expliquer, lorsque nous jetons les yeux sur la description du procédé de fabrication de l'éther, que Frobenius n'a pu écrire que sous l'inspiration de l'ignorance, ou plutôt d'une cupidité qui lui permettait de conserver le monopole de la préparation de ce corps. Nous y lisons en effet que ce corps est extrait *d'un sel volatil urineux,*

du phlogistique des plantes, d'un vinaigre extrêmement subtil, le tout réuni et confondu très intimement par une fermentation prolongée. Or, je le répète maintenant, ces descriptions ne devaient-elles pas servir plutôt à égarer qu'à guider les recherches des chimistes.

Si je voulais maintenant me faire ici l'historien des différents travaux chimiques qui successivement ont été entrepris sur les éthers, je rapporterais rapidement et le beau travail de Hellot sur les produits accessoires qui se forment dans l'opération qui sert à produire l'éther sulfurique, et l'opinion de Geoffroy sur la nature de ce composé, et les moyens à l'aide desquels Grosse parvint à se le procurer, et les tentatives inutiles de Duhamel pour l'obtenir ; je signalerais ensuite les perfectionnements qui furent apportés à sa préparation, et le procédé si ingénieux de Cadet, et les essais qui furent tentés en Angleterre pour l'obtenir avec économie ; mais je m'arrête, me promettant bien de dire plus tard quelques mots des modifications apportées successivement au procédé d'obtention, persuadé d'ailleurs que dans une science expérimentale à un aussi haut point que se trouve l'être la chimie, les appareils et les procédés sont choses de la plus haute importance.

Un mot à présent sur l'état de la question telle qu'elle se présente aujourd'hui, et nous verrons que par suite des immenses travaux qui ont depuis si long-temps occupé les chimistes, les éthers ont acquis dans la science une importance des plus grandes ; nous verrons la question des éthers toujours mise en avant, toujours étudiée lorsqu'un fait nouveau se produit, lorsque surgit une théorie nouvelle ; nous verrons toutes les savantes discussions engagées à l'occasion de leur appréciation exacte, et les lumières qui en ont jailli pour éclairer, surtout les phénomènes organiques. Si, jetant ensuite un coup d'œil en arrière, nous suivons avec attention la marche successive des découvertes de la chimie, nous nous défendrons difficilement d'un profond sentiment d'admiration en considérant que ces faits de l'histoire des éthers, aujourd'hui coordonnés avec tant de science, se trouvaient, il y a à peine un siècle, recouverts encore de ce voile d'ignorance que quelques hommes de progrès essayaient à peine de soulever.

Mais c'est surtout à cause de cette importance scientifique qui s'attache aujourd'hui à tout ce qui touche à l'histoire des éthers ; c'est surtout à cause de la gravité de la question qu'il faudrait soulever pour la discuter dans toutes ses parties que ma tâche va devenir plus facile. Avec cette indulgence qu'ils puisent sans cesse dans leurs lumières, les professeurs de cette école, qui, les premiers, m'ont initié aux mystères de la science, comprendront facilement qu'en face d'une aussi prodigieuse quantité de faits le rôle d'un élève doit se borner à les présenter sous un point de vue tel qu'il puisse prouver

qu'il les a saisis dans leur ensemble. S'il ajoute à cela un résumé rapide de ces faits; s'il apprécie clairement les théories au moyen desquelles on a successivement tenté de les expliquer, vous n'exigerez pas de lui des opinions que son âge scientifique ne lui permet point de se former avec une conviction assez profonde ; vous pardonnerez à son ignorance à cause de sa bonne volonté ; vous excuserez son inhabileté en considérant qu'il entre à peine dans le vaste champ des connaissances humaines, et que pardessus tout il a bonne et grande envie de le parcourir.

Division générale des Éthers.

Il ne faudrait pas croire que dans cette classe si nombreuse de corps auxquels on donne aujourd'hui le nom d'éther, on ait constamment affaire à des composés d'une même nature, d'une constitution uniforme ; jamais, au contraire, une même dénomination n'a été donnée à des corps plus dissemblables entre eux, et la confusion a été portée si loin à cet égard qu'à ceux qui s'occupent pour la première fois de cette série de combinaisons, cela a pu quelquefois sembler une monstruosité de nomenclature. On comprendra facilement aussi que ces observations ne peuvent s'adresser aux anciens chimistes qui, ne connaissant d'autre éther que l'éther sulfurique, se trouvaient ainsi naturellement à l'abri de toute confusion. L'histoire des éthers n'est au contraire que trop moderne, et c'est aux chimistes d'aujourd'hui qu'il faut attribuer ces abus de dénomination : ajoutons bien vite que la classification scientifique est venue bientôt séparer des corps aussi différents, qui ne portent le même nom que dans la langue vulgaire des laboratoires.

On a donc établi pour bien distinguer la nature des éthers des catégories dans lesquelles ces différents corps viennent se ranger par leurs compositions chimiques ; c'est ainsi que l'éther sulfurique, celui qui le premier porta ce nom, n'est plus aujourd'hui que le type d'une série de ces corps qui, obtenus avec des acides différents, n'en présentaient pas moins une composition et des propriétés semblables. L'éther sulfurique en effet, abstraction faite du procédé qui a servi à le préparer, puisque toujours il est identique, l'éther sulfurique, dis-je, forme à lui seul la première classe des éthers. On généralise mieux encore la composition et les propriétés des corps qui appartiennent ou doivent appartenir à cette classe, lorsqu'on ajoute que leur principal caractère consiste à ne renfermer aucune portion de l'acide sous l'influence duquel ils ont été formés.

Si on vient à mettre en contact, soit d'une manière directe, soit par des moyens médiats, qui permettent aux éléments de se présenter à l'état naissant, de l'alcool et un de ces composés que l'on désigne sous

le nom d'hydracide, on obtient une nouvelle série de corps dans lesquelles on retrouve constamment une proportion de l'acide et une proportion de carbure d'hydrogène. On remarque aussi que ces composés sont toujours anhydres; ces corps appartiennent tous à la deuxième classe des éthers.

Si nous suivons enfin l'ordre naturel de toutes recherches scientifiques, je veux dire en procédant toujours du plus simple au plus composé, nous arriverons à un nouveau groupe de corps, sur la nature desquels une analyse rigoureuse n'a pu laisser aucun doute aux chimistes; on retrouve en effet dans ces composés une proportion de l'éther primitif, ou éther sulfurique, combiné à une proportion de l'acide sous l'influence duquel l'éther a été formé : ces composés renferment toujours un atome d'eau.

En ajoutant désormais à ces divers groupes plusieurs composés importants qui se forment par l'action de quelques corps simples fortement électro-négatifs, tels que le chlore, le brome, l'iode sur le bi-carbure d'hydrogène $C^8 H^8$; en observant ensuite que l'on est convenu de désigner sous le nom d'*éther* des corps particuliers qui prennent naissance dans des circonstances très variées, et dans lesquels on retrouve toujours une proportion de bi-carbure d'hydrogène et une proportion de proto-chlorure, d'iodure et de proto-cyanure d'oxide de platine; en considérant enfin, dans les belles et récentes expériences de M. Masson, que l'éther peut prendre naissance sous l'influence de quelques chlorures, on aura à peu près groupé tous les corps que je me propose d'étudier d'une manière générale. Ajoutons encore qu'il n'est nullement question ici de ces composés isomorphes si remarquables, que M. Dumas et Péligot ont découverts dans leurs belles recherches sur les composés de méthylène; nous ne parlerons pas davantage des combinaisons que les carbures hydrogénés autres que celui de l'alcool peuvent former, soit dans la nature, soit par des moyens artificiels, alors même qu'à l'aide de théories plus ou moins compliquées on ait pu être amené à considérer ces corps comme des éthers : je signalerai surtout parmi ces derniers les corps gras, la cétine, etc., etc.

Propriétés générales. — De ce que je viens de dire sur les groupes particuliers que l'on a été conduit à former pour distinguer entre eux les composés désignés sous le nom générique d'éther, on peut prévoir que l'on ne doit point s'attendre à rencontrer dans ces corps ces propriétés générales que l'on retrouve ordinairement chez des substances d'une constitution chimique analogue. Si nous nous rappelons bien en effet que Frobenius lorsqu'il eut découvert le premier de ces composés ne lui donna le nom d'éther que par suite de la subtilité, de l'inflammabilité, et surtout de la grande volatilité de ce corps, nous aurons tout d'abord la mesure des connaissances

des anciens chimistes sur la nature intime de l'éther, et nous verrons bien en même temps qu'ils n'avaient à faire que l'éther sulfurique. Chez ce composé se trouvent en effet réunies toutes les propriétés que nous trouvons décrites avec tant de soin et avec une espèce d'admiration chez les chimistes du dix-huitième siècle; toutefois leurs observations n'ont guère trait qu'à quelques propriétés physiques auxquelles ils ajoutent parfois l'action dissolvante que l'éther exerce sur quelques substances; les propriétés chimiques, au contraire, leur sont encore cachées, et ce corps leur semble d'une nature trop subtile pour être soumis à leurs expériences.

Si nous voulons maintenant apprécier avec justesse la distance qui nous sépare de *Frobenius*, il n'est besoin que de jeter les yeux un instant sur l'histoire de ce même composé. Ses propriétés physiques déterminées avec une précision si grande qu'elles ne paraissent plus susceptibles désormais d'être observées avec plus de soin; ses propriétés chimiques si nombreuses et si bien constatées ont fait aujourd'hui de l'éther une substance familière à tous, et témoignent assez des immenses recherches que l'étude de l'éther sulfurique a occasionnées. Jusque-là toutefois nous ne sortons de la sphère des anciens chimistes que par une connaissance plus approfondie de corps dont l'existence leur avait été révélée, et nous retrouvons dans notre éther ces mêmes propriétés qui leur parurent si remarquables.

Ouvrons maintenant la série de ces éthers dont la composition chimique n'est plus la même, et nous ne retrouvons plus ces caractères qui jadis eussent été indispensables pour être compris dans le groupe des corps éthérés; abstraction faite de leur composition, nous les verrons différer entre eux par leurs propriétés physiques; nous en observerons en effet qui se présentent à l'état solide, alors que d'autres sont d'une fluidité si remarquable qu'ils ne peuvent exister à l'état liquide qu'à une température très peu élevée. Chez quelques-uns nous ne retrouvons rien de cette odeur forte et pénétrante qu'ils possèdent généralement; chez d'autres enfin la saveur est nulle, et la volatilité n'existe plus qu'à des températures élevées; nous voyons aussi varier pour chacun d'eux le degré d'inflammabilité et le degré de solubilité dans les divers véhicules.

Historique. — Frobenius avait publié sa singulière description du procédé par lequel il obtenait l'éther, et les chimistes s'occupaient activement à la recherche du corps remarquable qu'avait découvert le chimiste allemand; déjà Godfrey Hankwitz l'avait obtenu, et les traditions nous ont fait connaître que le procédé de fabrication n'était pas ignoré de *Newton;* nous avons pu même y apprendre qu'il obtenait ce corps avec un mélange d'acide sulfurique et d'alcool; mais on ne retrouve encore dans ce procédé aucune méthode, aucune clarté, et on ne peut croire raisonnablement qu'il pût obtenir

l'éther à un degré de pureté assez avancé avec des moyens aussi imparfaits. Ne nous étonnons donc point de voir ce procédé devenir infertile dans les mains d'Hellot, dont l'habileté et la patience ne peuvent pas cependant être mises en doute. Ce savant chimiste essaya souvent en effet, et toujours sans succès, le procédé qui avait été publié par *Newton*, tant étaient rares encore cette clarté de détails et cette précision qui devaient faire de la chimie l'une des plus belles, peut-être la plus belle des sciences.

De cette ignorance dans laquelle se trouvaient les chimistes des procédés qu'ils n'avaient point découverts eux-mêmes, il devait nécessairement arriver que des hypothèses seraient émises sur la nature intime des corps qui pouvaient donner naissance au composé si remarquable de *Frobenius* ; on imagina successivement des explications absurdes, qui de proche en proche vinrent s'éclaircissant jusqu'à ce qu'enfin le hasard, ou plutôt le génie de l'observation, conduisit Grosse au procédé rationnel, celui que nous suivons encore, mais augmenté de tous les perfectionnements qui lui furent tour à tour apportés dans les belles périodes scientifiques que nous parcourons, surtout depuis un demi-siècle.

Si nous remontons en effet à Geoffroy l'aîné, l'un des hommes qui marquèrent le plus dans la science de l'époque, si nous le suivons dans la série d'idées qu'il conçoit sur la nature de la liqueur de Frobenius, nous le voyons d'abord penser que ce corps est une huile qu'une longue fermentation à dépouillée de ses principes grossiers pour ne lui laisser que ses parties les plus subtiles et en même temps les plus ardentes. Sa nature est très singulière, comme il le dit lui-même; et plus tard, après de nombreuses recherches, après des expériences multipliées, il adopte cette opinion, savoir, que l'huile de romarin doit être celle qui, soumise à une fermentation particulière, fournit le composé qu'il recherche avec tant d'ardeur. Que pouvait amener une pareille idée si ce n'est des travaux inutiles et la conviction de s'être encore trompé? Aussi vit-on successivement échouer les recherches de Geoffroy et les expériences de Duhamel sur plusieurs huiles qu'il distillait sans relâche avec de l'eau, du sel de tartre, de l'esprit de nitre, je dirais presque avec tous les corps qui lui présentaient des propriétés énergiques.

Tel était à une époque où cependant la science avait déjà tant grandi l'état des connaissances acquises sur les composés éthérés lorsqu'une simple remarque de Grosse vint mettre ce chimiste sur la véritable voie, qui si long-temps était demeurée cachée ; il observa que de l'eau de Rabel fabriquée depuis long-temps acquérait à la longue une odeur éthérée caractéristique, et, guidé par cette remarque, on le vit successivement distiller d'abord un mélange d'alcool et d'un sel qui renfermait l'acide vitriolique : c'était l'alun, au moyen

duquel il put obtenir une petite quantité de liqueur éthérée. Frappé de ces résultats, il osa conclure que l'acide sulfurique en réagissant sur l'alcool pouvait seul donner naissance à l'éther, et l'expérience vint bientôt confirmer cette opinion, qu'il avait fait communiquer à l'académie en 1731 par Geoffroy cadet; ajoutons que cette idée, quoique obscurément encore, avait été déjà présentée par Geoffroy l'aîné.

Les chimistes français devaient, dès cette époque, connaître, sinon le procédé de la préparation de l'éther sulfurique, du moins le moyen général sur lequel reposait nécessairement le procédé. Je veux dire le mélange de l'acide sulfurique et de l'alcool et la distillation simultanée de ces deux corps; mais ici se retracent encore toutes ces erreurs qui prennent leur source dans l'inexpérience, et qui nous montrent à juste titre la valeur de toute connaissance théorique lorsqu'elle n'est pas soutenue par une pratique sage et éclairée. Nous voyons en effet Duhamel distiller sans succès des mélanges d'acide et d'alcool, mélanges auxquels il ajoute quelquefois de la chaux ou de la potasse. Hellot, par des procédés mieux dirigés, n'obtient cependant encore qu'une liqueur approchant de l'éther par quelques-unes de ses propriétés, et dans laquelle nous reconnaissons facilement un mélange des divers produits qui se forment dans le cours de la distillation de l'alcool et de l'acide sulfurique, alors qu'on ne prend aucune de ces précautions si bien connues aujourd'hui, et qui nous paraissent indispensables. Nous voyons enfin Grosse lui-même se livrer à des tâtonnements prolongés, et n'arriver à obtenir de l'éther qu'après une foule d'expériences. Il n'obtient pas d'éther en effet quoiqu'il fasse, lorsqu'il distille trois parties d'acide et une partie d'alcool; à la place il obtient un liquide huileux, de couleur variable, vert, rougeâtre, quelquefois incolore, qu'il désigne sous le nom d'huile de vitriol douce; s'il mêle au contraire deux parties d'alcool avec une partie d'acide, et qu'il distille ensuite le mélange, après une macération de soixante-douze heures, il arrive à se procurer à un état de pureté assez avancé la liqueur de Frobenius, qu'il purifie d'ailleurs en la mêlant avec de l'eau qui s'empare de l'alcool; et, ajoutant ensuite du sel de tartre pour neutraliser l'acide sulfurique, Grosse à ce moment se procure déjà d'ailleurs de l'éther moins impur dans une première opération, en ayant le soin de l'arrêter à l'époque où des vapeurs blanches se manifestent dans la voûte de la cornue; il obtient même l'éther parfaitement pur en combinant ce nouveau procédé avec une distillation partielle dans laquelle il ne retire que la moitié du produit primitif.

Ne pensons point toutefois qu'en 1733 la préparation de l'éther parût déjà aussi familière que pourrait le faire croire la netteté des résultats obtenus par Grosse. Ses procédés révèlent au contraire,

pour peu qu'on y porte attention, de ces imperfections dont nous avons déjà cherché à établir les causes : c'est ainsi que Grosse recommande de faire le mélange des liqueurs en versant peu à peu l'alcool sur l'acide, signalant d'ailleurs comme un bon résultat de cette manipulation la coloration intense que prenait le liquide dans cette circonstance; de cette manipulation, vicieuse sous tous les rapports, et que les chimistes mieux éclairés ont condamnée sans retour, provenait certes en grande partie cette résidence noirâtre que Grosse comparait à celle qui fut trouvée par Homberg dans les résidus de la distillation du soufre, dans l'essence de térébenthine. Ajoutons que ce produit n'était autre chose qu'un mélange de carbone et de tous les composés qui prennent naissance à la fin de l'opération, lorsque, par leur concentration même, les liqueurs exigent pour entrer en ébullition une température bien plus élevée.

A ces expériences de Grosse, qui jetèrent tant d'éclat à cette époque, si nous ajoutons à présent qu'Hellot entreprit un travail remarquable sur les produits accessoires qui se forment dans la préparation de l'éther ; que ce travail, malgré le peu de clarté de ses théories et le peu d'exactitude de ses détails, fut pendant long-temps le guide de tous ceux qui s'occupèrent de l'éthérification, nous aurons rapporté tous les faits intéressants de cette histoire, qui furent connus des chimistes dans cette première moitié du dix-huitième siècle.

Dès l'année 1774 de nouvelles recherches furent commencées, qui avaient pour but de simplifier ou d'améliorer le procédé de préparation des éthers. Alors en effet commencèrent les observations de Cadet, qui *seules* eussent peut-être bien établi le rôle de l'acide sulfurique vis-à-vis de l'alcool, si des expériences plus précises et des spéculations plus ingénieuses n'étaient venues plus tard soulever tous les voiles, et découvrir les mystères les plus intimes de l'éthérification.

L'éther sulfurique avait en effet acquis dans la science et en médecine une véritable importance lorsque, appelé fréquemment à préparer ce composé, Cadet eut occasion de remarquer que les résidus d'une opération bien ménagée renfermaient encore une très grande quantité d'acide sulfurique. Utiliser cet excès d'acide et obtenir en même temps un produit de bonne qualité par des moyens économiques, tel était dès lors le problème à résoudre ; Cadet n'y parvint toutefois qu'à demi. Il obtint en effet une nouvelle quantité d'éther en ajoutant de l'alcool à l'époque où l'on terminait jadis l'opération ; mais aussi les produits obtenus étaient toujours moins purs à mesure que l'on s'éloignait du mélange primitif, ou mieux que les additions d'alcool avaient été renouvelées plus souvent.

D'où provenaient cependant les différences dans la pureté des produits obtenus aux diverses époques de l'opération? C'est ce que Cadet

ne parvint point à déterminer, et ce qui fit abandonner par quelques-uns ce procédé, qui devait cependant acquérir plus tard une grande importance, lorsqu'il aurait reçu tous les perfectionnements qui devaient découler de l'expérience; mais les phénomènes de l'éthérification étaient encore trop peu connus pour qu'il fût possible à Cadet d'attribuer à une différence de température les différences qu'il remarquait dans les divers produits de son opération. Les expériences de M. Boullay sont venues en effet nous apprendre que sous l'influence d'une température trop élevée se formaient à la fin de l'opération les divers produits qui par leur mélange avec l'éther venaient en altérer la pureté.

Omettons de parler ici du procédé qui fut employé en Angleterre sur les données de Cadet pour la préparation en grand de l'éther sulfurique, procédé qui ne fournit, au rapport de Demachy, qu'une sorte d'éther de qualité très inférieure, et conservant toujours une odeur bitumineuse; passons enfin sous silence la découverte de l'éther mercuriel de Cadet et Lassone, pour arriver à l'époque où les premières vues théoriques furent émises sur la production et sur la nature de l'éther sulfurique; je veux parler ici de la publication du mémoire de Fourcroy et Vauquelin sur l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool.

Dans ce travail, si remarquable à une époque où manquaient encore les données analytiques précises sur la composition de l'alcool et de l'éther, ces deux chimistes sont arrivés par une suite d'expériences à plusieurs conclusions précises, qui plus tard cependant doivent être remplacées par des théories plus vraies ou plus probables. En effet, dans l'opinion de Fourcroy et Vauquelin, l'éther ne se produisait point par l'action immédiate des éléments de l'acide sulfurique sur ceux de l'alcool, mais seulement par la réaction des éléments de l'alcool les uns sur les autres, réaction dont le principal effet consistait dans la formation de l'eau qui se manifeste aux diverses époques de l'opération; l'acide sulfurique exerce dans la suite une simple action de contact et détermine d'ailleurs la formation de l'eau par l'affinité qu'elle a pour elle. Ils admettent encore, comme conséquence de cette idée évidemment fausse, 1° qu'en augmentant assez la proportion d'acide sulfurique on peut transformer une quantité donnée d'alcool en éther à la température ordinaire; 2° que tant qu'il se forme de l'éther l'acide sulfurique n'est nullement décomposé, et qu'il ne se forme pas d'huile douce de vin, et que lorsque celle-ci commence à paraître la quantité d'éther diminue insensiblement, jusqu'à ce qu'il ne s'en produise plus que des traces; à cette même époque l'acide sulfurique se trouve décomposé, et il se forme de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique; 3° qu'on peut éviter la formation de l'huile douce de vin en entretenant la température du mé-

lange entre 75 et 78°, ce qu'on obtient facilement en laissant tomber quelques gouttes d'eau froide dans la cornue; 4° que l'éther diffère de l'alcool en ce qu'il contient plus de carbone et moins d'hydrogène et d'oxigène; quant à l'huile douce de vin, ils la considèrent comme une sorte d'éther plus chargé de carbone, et c'est à cette différence dans la quantité relative de ce corps qu'ils attribuent la différence de couleur et de consistance que l'on peut remarquer entre les deux liquides. Nous retrouvons donc pour la première fois dans ce travail des deux célèbres chimistes une théorie qui leur permet de se représenter l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool et la conversion de celui-ci en éther. Cette théorie simple, à la vérité, fut longtemps considérée comme la seule probable, et fut même adoptée par des savants du plus haut mérite; de nouvelles expériences devaient toutefois la renverser, et conduire à une théorie plus compliquée peut-être, mais aussi incontestable. Ne nous étonnons pas d'ailleurs de retrouver dans ce mémoire des idées qui devaient jadis paraître aussi justes qu'elles ont paru fausses alors que les moyens analytiques sont devenus plus parfaits; j'entends parler ici de la composition relative attribuée par Fourcroy et Vauquelin à l'alcool, à l'éther et à l'huile douce de vin. Si nous recherchions aussi avec quelque soin la justesse des faits qui leur ont dicté leurs conclusions, nous retrouverions certainement des erreurs peut-être bien graves; mais ces erreurs nous les voyons disparaître insensiblement en nous mettant en regard des lumières que l'on possédait à cette époque sur un sujet aussi difficile, et nous nous souvenons alors que ce travail ne fut point stérile, et suscita de vives discussions, desquelles devait nécessairement jaillir la lumière. Fourcroy et Vauquelin avaient en effet établi un point principal, savoir, la formation de l'eau dans le cours de l'opération et son passage à la distillation avec l'éther; la simultanéité de la distillation des deux liquides devait surtout devenir le sujet de graves objections à la propre théorie de ceux qui les premiers avaient observé cette réaction.

Les observations de Dabit, qui vinrent bientôt combattre dans son essence la théorie de Fourcroy et Vauquelin, ne portèrent cependant pas sur ce fait important. Nous voyons toutefois ce chimiste s'attacher à prouver que ce n'est point par l'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau que les éléments de l'alcool réagissent entre eux de manière à donner naissance à ce liquide. Si cela était vrai, on devrait, dans son opinion, obtenir plus d'éther à froid qu'à chaud, puisque la chaleur diminue la densité de l'acide sulfurique et son affinité pour l'eau. Dabit semble même ignorer que l'eau qui se produit dans l'opération distille en même temps que l'éther, lorsqu'il ajoute que l'eau se formant continuellement il doit arriver une époque où l'affinité se trouvant satisfaite l'action devrait cesser, tandis que l'on sait

bien qu'en ajoutant de l'alcool au moment où l'acide sulfureux commence à paraître on obtient de nouvel éther.

Guidé par cette conviction de l'impuissance de l'acide sulfurique à convertir l'alcool en éther par son affinité seule pour l'eau, Dabit se trouve amené à des conclusions tout à fait opposées à celles de Fourcroy et Vauquelin ; ce chimiste conclut en effet de ses nombreuses expériences que la formation de l'éther est due à l'action immédiate des principes de l'acide sulfurique sur ceux de l'alcool.

C'est donc par l'oxigène de l'acide sulfurique et par une portion de l'hydrogène de l'alcool que l'eau prend naissance dans l'éthérification expliquée à la manière de Dabit. L'oxigène lui semble indispensable pour convertir l'alcool en éther ; l'éther n'est autre chose pour lui que l'alcool déshydrogéné. A ceux qui lui objectent que l'acide sulfurique, en cédant de son oxigène, devait passer à l'état d'acide sulfureux, ce chimiste répond qu'il se forme sans doute un acide intermédiaire, et nous retrouvons plus tard cet acide dans la science sous le nom d'acide sulfovinique. On voit ici la logique des faits rectifier l'erreur du chimiste, et Dabit, avec des vues fausses sur la question, se trouve forcément conduit à annoncer précisément ce qui devait être.

Ces idées du chimiste de Nantes, qui plus tard tombèrent dans un profond oubli, ne restèrent pas sans réponse de la part de Fourcroy et Vauquelin. Ils publièrent un second mémoire dans lequel ils prétendaient que les produits obtenus par Dabit n'étaient plus les mêmes que les leurs ; ils combattirent d'ailleurs l'existence d'un acide intermédiaire entre l'acide sulfureux et l'acide sulfurique.

Comme nous venons de le faire entrevoir, les chimistes avaient presque entièrement oublié les expériences de Dabit, et des recherches du plus haut intérêt scientifique s'effectuaient en 1807, dans les mains si habiles de M. Théodore de Saussure. Pour la première fois, en effet, il essayait alors l'analyse élémentaire de l'alcool et de l'éther, et de ses belles expériences il avait déjà établi la différence qui existe entre les deux liquides. En 1814, après des recherches suivies et fructueuses, il démontrait que l'alcool et l'éther peuvent être représentés par de l'eau et du gaz oléfiant ; dès cette époque Théodore de Saussure et la plupart des chimistes s'empressèrent de retourner à la théorie de Fourcroy et Vauquelin. La composition de l'alcool et de l'éther, et la présence d'un acide éminemment hygrométrique, semblaient en effet autoriser à penser que le rôle de ce corps se bornait à enlever à l'alcool une partie de son eau. Cette opinion fut ensuite confirmée par les brillantes observations de M. Gay-Lussac, qui vinrent non seulement corroborer les résultats obtenus par Théodore de Saussure, mais aussi établir de la manière la plus positive que l'éther ne différait de l'alcool que parcequ'il avait été dépouillé de la moitié de l'eau qu'il renfermait primitivement.

Sur l'autorité des chimistes qui venaient de faire ces belles découvertes, les idées générales sur l'éthérification paraissaient désormais fixées, et il n'importait plus que d'essayer de produire de l'éther avec des acides possédant comme l'acide sulfurique une grande affinité pour l'eau ; ces expériences ne tardèrent pas à être faites, et on vit successivement les acides phosphorique et arsenique fournir à M. Boullay l'acide fluoborique, à M. Desfosses des produits analogues à ceux que l'on obtenait avec l'acide sulfurique: l'analogie venait donc appuyer la théorie de Fourcroy et Vauquelin, puisque tous ces acides jouissaient au plus haut degré de la propriété de se combiner avec l'eau.

Mais Dabit n'avait point perdu de vue l'hypothèse qui l'avait conduit à admettre l'existence d'un acide moins oxigéné que l'acide sulfurique, plus oxigéné que l'acide sulfureux; ses expériences souvent répétées sur les résidus de l'éthérification lui permirent de découvrir des sels et par suite un acide remarquable, puisque sa composition venait cadrer avec celle qu'il lui avait théoriquement assignée: ces sels n'étaient autre chose que les sulfovinates, qu'il obtint pour la première fois en traitant les résidus dont nous venons de parler par la craie et le carbonate de baryte.

Il obtint en même temps des sulfates insolubles de ces mêmes bases, qu'il isola des nouveaux composés qu'il venait de former, faciles à distinguer d'ailleurs par leur seule solubilité.

Quelque temps après cette découverte de Dabit de nouvelles recherches furent tentées successivement par Sertuerner, Sérullas, Magnus, Hennell pour établir la véritable nature de l'acide sulfovinique; on vit bientôt cet acide s'offrir avec des modifications différentes dans les travaux de Sertuerner, qui put en indiquer jusqu'à trois variétés. Hennell fit bientôt des sulfovinates, et de celui de potasse en particulier, une analyse si rigoureuse et si exacte qu'il ne laissa rien à ajouter à ses observations. Bientôt enfin le beau travail de M. Magnus vint compléter l'histoire de cet intéressant composé, qui devait jeter une si vive lumière sur les phénomènes de l'éthérification.

De nouvelles théories devenaient des lois nécessaires pour expliquer les faits qui résultaient de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, ce n'était plus en effet un simple mélange que cette liqueur qui donnait plus tard, et par une élévation de température, les divers produits de l'éthérification. Nous avions appris en effet que lorsqu'on mêle de l'acide sulfurique concentré avec de l'alcool un nouveau composé se formait instantanément; que ce composé, qui n'était autre que l'acide sulfovinique, pouvait être représenté comme formé de deux atomes d'acide sulfurique anhydre et des éléments d'un atome d'alcool. Sans tenir compte ici des diverses circonstances dans lesquelles

on obtient cet acide avec plus ou moins de facilité, nous devons nécessairement conclure qu'il fallait admettre la décomposition de ce nouveau corps avant de pouvoir obtenir de l'éther: ces prévisions vinrent en effet à quelques chimistes, et dès lors on dut renoncer tout à fait à la théorie de Fourcroy et Vauquelin; une objection se présentait en effet qui devait ébranler cette théorie, c'était la distillation simultanée de l'eau et de l'éther: on devait avoir de la peine à imaginer que cette eau se volatilise en présence de ce même acide, qui avait assez de d'affinité pour elle pour l'enlever à l'alcool.

En même temps que se réalisaient ces importantes découvertes, des composés non moins intéressants venaient faire surgir des idées nouvelles sur la nature intime de l'éther; en effet des analyses exactes venaient de démontrer que plusieurs de ces corps auxquels on donnait ce nom renfermaient les éléments de l'éther sulfurique combinés avec des hydracides et des oxacides; l'éther pouvait donc être considéré comme une base, et ses composés comme de véritables sels de cette base. Deux théories principales vinrent expliquer ces phénomènes; l'une considérant l'éther comme un hydrate d'hydrogène bi-carboné, et attribuant la propriété basique à ce bi-carbure, l'autre tendant à faire regarder l'éther comme un oxide à radical composé.

Dès ce moment on put se représenter de deux manières la réaction qui donne lieu à la production de l'éther, et en effet ceux qui attribuaient à l'éther le rôle d'oxide composé admettaient que l'acide sulfurique mis en contact avec l'alcool formait avec lui, à la température ordinaire, une certaine quantité d'acide sulfovinique, que ce dernier acide augmentait dans la liqueur à mesure que s'échauffait celle-ci; enfin qu'à une certaine température cet acide se décomposait en donnant de l'éther et de l'acide sulfurique.

D'un autre côté les chimistes qui accordaient des propriétés alcalines au bi-carbure d'hydrogène admettaient bien aussi que les faits se passaient de la même manière; ils différaient toutefois de leurs antagonistes en s'appuyant sur le fait de la reproduction de l'alcool et de l'acide sulfurique lorsqu'on venait à ajouter de l'eau à l'acide sulfovinique produit, et qu'en soumettait le mélange à l'action de la chaleur. Ils concluaient par ce simple phénomène de la grande affinité du bi-carbure d'hydrogène pour l'eau, affinité qui, d'après eux, ne pouvait être satisfaite qu'en partie lors de la formation de l'éther, et cela précisément à cause de la présence de l'acide sulfurique avec de l'excès de bi-sulfate; mais n'était-ce point là évidemment revenir à la théorie de Fourcroy; et puisque ce bi-carbure en était si avide, pourquoi son monohydrate aurait-il distillé avec de l'eau sans se combiner avec elle et reformer l'alcool: restait donc à expliquer encore ce fait si important de la distillation simultanée de l'eau et de

l'éther ; car le fait rapporté par les partisans de l'alcalinité du bi-carbure existait véritablement ; dans les deux théories il était encore inintelligible.

Ce vide ne tarda pas à être comblé, et l'ingénieux chimiste de Giessen, M. Liébig, publia bientôt un travail d'une netteté et d'une précision rares sur l'ensemble des phénomènes qui se présentent aux diverses époques de l'éthérification ; grâce à ces belles expériences nous connaissons aujourd'hui parfaitement, non seulement les produits qui se forment dans cette opération, mais aussi l'époque à laquelle ils commencent à paraître, et aussi celle où ils cessent de se former, pour être remplacés par de nouveaux composés. Si nous ajoutons que M. Liébig nous a parfaitement démontré que tous ces produits se forment par la seule influence de la température, nous serons conduits à pouvoir obtenir et isoler ces corps en opérant à des températures convenables.

M. Liébig a en effet observé que lorsqu'on fait un mélange à parties égales d'acide sulfurique concentré et d'alcool à 85/000, il se forme d'abord à la température ordinaire une certaine quantité d'acide sulfovinique ; si on soumet ce mélange à l'action du calorique, on voit l'ébullition se manifester à la température de 120°; dès cette époque il commence à distiller une certaine quantité d'alcool; à 127° on voit encore apparaître de l'alcool, mais ici mélangé d'une certaine quantité d'éther ; de 127° à 140° on n'obtient plus que de l'éther et de l'eau ; ce dernier phénomène se fait remarquer jusqu'à ce que la liqueur atteigne la température de 160°. Ici des altérations se font remarquer jusque dans les propriétés physiques du mélange ; on voit en effet le liquide brunir, et bientôt la température s'élevant à 167°, on observe un dégagement d'une petite quantité d'acide sulfureux; enfin de 170° à 180° on obtient beaucoup d'acide sulfureux, du bi-carbure d'hydrogène, de l'acide carbonique, de l'huile de vin pesante et un peu d'acide sulfovinique. Ajoutons que la quantité d'éther qui se produit à ces diverses époques diminue en raison directe de l'élévation de température.

De ces diverses réactions M. Liébig a été amené à conclure que l'acide sulfovinique qui s'était formé alors que le mélange d'acide sulfurique et d'alcool n'avait pas encore atteint la température de 127° commence à se décomposer à cette température, et qu'il se détruit entièrement en donnant de l'éther, de l'acide sulfurique et de l'eau.

On pouvait toutefois se demander encore pourquoi l'éther qui résultait de la décomposition de l'acide sulfovinique ne s'unissait point à l'eau qui distillait en même temps que lui. M. Liébig à victorieusement répondu par ses expériences sur les points débullition des divers hydrates d'acide sulfurique : ayant en effet établi que l'hydrate à 4 *pp* d'eau entrait en ébullition de 136° à 140°, et que d'un autre côté

l'hydrate à 5 *pp* d'eau bouillait à une température de 118° à 123°; il a conclu que l'hydrate à 4 *pp* d'eau est le seul qui puisse être permanent dans le mélange éthérifique pendant l'ébullition de ce dernier; or lorsqu'on vient à chauffer le mélange d'acide et d'alcool il s'établit une réaction telle entre 3 atomes d'acide $= 3 SO^3, H^2O$ et 2 atomes d'alcool à 85° $= 2C^8 H^{12} O^2 + H^2O$ que 2 atomes d'acide sulfurique anhydre se combinent avec 1 atome d'alcool absolu, pour former uu atome d'acide sulfovinique; reste donc un atome d'acide sulfurique à 66° $= SO^3H^2O$ qui s'unit à 2 atomes d'eau abandonnés par les deux atomes d'acide sulfurique et celui qui s'est aussi séparé d'un atome d'alcool à 85° pour former un atome d'acide sulfurique à 4 *pp* d'eau $= SO^3, 4 H^2O$. Il reste aussi dans le mélange un atome d'alcool qui n'a point été attaqué.

Cette réaction peut d'ailleurs être facilement représentée par l'équation suivante.

3 atomes acide à 66° $= 3 SO^3, H^2 O$.
2 atomes alcool à 85° $= 2 C^8 H^{12} O^2 + H^2 O$.
1 atome d'acide sulfovinique $2 SO^3 + C^8 H^{12} O^2$.
1 atome d'acide sulfurique à 4 *pp* $= SO^3 + H^8 O^4$.
1 atome alcool à 85° $= C^8 H^{12} O^2 + H^2O$.

Quand on chauffe ce dernier mélange au dessus de 127° l'acide sulfovinique se trouve détruit comme nous venons de le dire, les deux atomes d'acide sulfurique s'ajoutent à celui qui était demeuré dans la cornue, et on a dès lors un mélange.

Acide sulfurique	3 proportions.
Eau	5 proportions.
Alcool à 85°	1 proportion.

La réaction ne s'arrête pas là cependant; l'acide sulfurique réagit sur l'alcool qui n'a pas été attaqué, et il se forme de nouveau de l'acide sulfovinique; l'acide sulfurique qui reste libre s'empare alors des cinq atomes d'eau, et forme cet hydrate à 5 *pp* d'eau, qui entre en ébullition de 118° à 129°.

On voit donc de prime abord le fait de la distillation simultanée de l'eau et de l'éther infirmé par cette simple observation, que ces deux corps ne se forment que successivement; et en effet nous voyons l'éther provenir de la décomposition de l'acide sulfovinique, qui ne s'effectue qu'au dessus de 127°, tandis que l'eau se trouve retenue par l'acide sulfurique anhydre, qui provient de la même source que l'éther, jusqu'à ce que cet acide mélangé avec l'acide étendu constitue un hydrate à 5 *pp* d'eau : alors seulement l'eau peut se dégager, et on sait que cette réaction s'effectue de 118° à 123°. (1)

(1) Nous pouvons bien aussi nous expliquer cette distillation simultanée de l'éther et de l'eau, en admettant cette seconde explication de M. Liébig, savoir, que

Est-il nécessaire d'expliquer ici ces variations d'affinité que possède l'acide sulfurique pour l'eau et l'éther d'après la température à laquelle ils se trouvent en contact, et ne voyons-nous pas une multitude, je dirais même le plus grand nombre des composés chimiques, se former et se détruire selon que la température est plus ou moins élevée.

Ce point une fois établi, restait un perfectionnement à apporter au procédé de préparation de l'éther sulfurique, perfectionnement dont on pouvait d'avance prévoir toute l'importance par les données théoriques; on devait prévoir en effet, par les résultats annoncés par M. Liébig, qu'en faisant arriver dans le mélange, et à mesure que l'alcool se détruit, une quantité de ce liquide telle qu'elle pût remplacer celui qui avait été transformé en éther, on pourrait éthérifier, au moyen du même acide, une quantité d'alcool indéfinie; ajoutons que l'on devait surtout avoir le soin de maintenir la température à un degré tel que l'on n'obtînt que de l'eau et de l'éther à 140° par exemple. Sans entrer ici dans des détails de manipulation, hâtons-nous de dire que ce procédé est arrivé aujourd'hui à un point de perfection si avancé que la théorie n'avait rien annoncé de plus précis que les résultats de l'expérience.

Les expériences de M. Liébig ne nous ont point seulement appris à connaître les circonstances dans lesquelles se forme l'éther; nous avons en effet remarqué qu'il se produisait à la fin de l'opération des composés aujourd'hui bien connus, et dont il est facile d'ailleurs de s'expliquer la formation; nous voyons en effet la liqueur brunir à 160°, sans doute par l'action de l'acide sulfurique devenu plus concentré sur les matières organiques renfermées dans l'alcool; de là formation d'eau, d'acide carbonique, d'acide sulfureux et dépôt de charbon; plus tard l'alcool lui-même se trouvant attaqué est en partie ramené à l'état de bi-carbure d'hydrogène, en partie à l'état d'éther, tandis qu'une autre portion se combine avec l'acide sulfurique pour former de l'huile douce de vin, qui passe à la distillation toujours mêlée d'une petite quantité de bi-sulfate ou acide sulfovinique.

---

l'éther se formerait avant que l'acide hydraté n'entre en ébullition; la vapeur d'éther traversant l'acide étendu se charge de vapeur d'eau, et c'est avec cette vapeur, qui ne s'est évidemment formée qu'après celle de l'éther, que cette dernière passe à la distillation. Ce serait donc toujours parceque les vapeurs ne se produisent que successivement qu'il ne se forme point d'alcool dans cette distillation. M. Liébig explique ainsi comment on n'obtient plus d'éther lorsqu'on ajoute de l'eau au mélange d'acide et d'alcool; on abaisse en effet le point d'ébullition de l'acide à celui de la décomposition de l'acide sulfovinique, et dès lors l'eau et l'éther prenant naissance en même temps se combinent et forment de l'alcool.

Après les explications si satisfaisantes que M. Liébig nous a données sur les divers phénomènes de l'éthérification, comment ne pas se ranger à son opinion sur la manière dont se produit l'éther par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool? Cette restriction est ici nécessaire, car nous savons que l'éther se produit dans une foule de circonstances que nous ne pouvons point rapporter ici, mais dans lesquelles on ne retrouve point les composés si remarquables dont nous avons ici constaté la présence. Nous ne citerons donc que comme fait d'histoire cette théorie de M. Mitscherlich, qui considère le rôle de l'acide sulfurique vis-à-vis de l'alcool comme devant se borner à une simple action de contact. M. Mitscherlich a su d'ailleurs reconnaître le premier que sa théorie n'infirmait rien de ce que M. Liébig avait avancé, et la science doit le remercier d'avoir renoncé à une idée quelque peu rétrograde.

Composition. — Nous venons de voir que les chimistes n'ignorent plus rien aujourd'hui de la composition élémentaire des éthers, que ces corps ont été classés d'après cette composition, et que nombre d'analyses sont venues confirmer tout ce que les premières expériences de Saussure et de M. Gay-Lussac nous avaient appris de la constitution intime de l'alcool et de l'éther; de graves discussions ont toutefois pris naissance dès l'instant où l'on a voulu connaître la manière dont les éléments de ces corps sont combinés entre eux, et diverses théories ont été émises par des chimistes également recommandables, sans que toutefois on ait pu acquérir à cet égard une certitude réelle.

L'éther est-il en effet un hydrate d'hydrogène bi-carboné, et ce dernier possède-t-il seul des propriétés alcalines? ou bien faut-il considérer plutôt l'éther comme un oxide d'un radical composé, jouant ainsi le rôle ordinaire des oxides à radical simple? Tel est la grave question qui s'agite aujourd'hui, et qu'on ne pourra peut-être résoudre que par la découverte du radical composé lui-même, ou bien d'une combinaison d'hydrogène bi-carboné et d'un corps simple, le chlore par exemple.

M. Dumas et quelques autres chimistes n'hésitent point à attribuer à l'hydrogène bi-carboné la propriété de jouer le rôle de base par lui-même à la manière de l'ammoniaque. M. Dumas a en effet établi qu'il existait un rapport des plus intimes dans la manière dont les deux corps se combinaient avec les acides pour former des sels; on retrouve en effet chez ces corps la même capacité de saturation: quatre volumes d'hydrogène bi-carboné saturent dans les éthers une proportion d'acide, comme quatre volumes d'ammoniaque saturent une proportion de ce même acide. Dans les composés ammoniacaux, dans les éthers à hydracides, on trouve toujours, comme dans les sels

haloïdes d'ammoniaque, un volume de la base uni à un volume de l'acide; on observe ensuite que ces mêmes éthers formés par les hydracides sont anhydres, alors que ceux qui contiennent un oxide renferment toujours une proportion d'eau; or les mêmes rapports existent dans tous les composés que l'ammoniaque peut former avec ces mêmes acides, et dans les mêmes cas on ne peut jamais faire varier ces proportions sans détruire les composés.

M. Dumas appuie d'ailleurs sa théorie de quelques faits dans lesquels on voit d'autres carburés d'hydrogène se combiner aussi à volumes égaux avec certains hydracides; tels sont les deux combinaisons de l'acide hydrochlorique avec les essences de térébenthine et de citron. M. Dumas trouve beaucoup plus simple d'admettre l'existence de composés formés d'un volume d'acide chlorhydrique et d'un volume du carbure $C^{40} H^{32}$, qui représente l'essence de térébenthine ou d'un volume de carbure $C^{20} H^{16}$, qui représente l'essence de citron, que de considérer ces corps comme formés de chlore et des composés bizarres $C^{40} H^{34}$ et $C^{20} H^{18}$. Pour admettre la théorie de M. Liébig il faudrait, ajoute M. Dumas, que le naphtaline et le phosphure d'hydrogène subissent aussi cette modification.

Nous retrouvons enfin que dans les sulfovinates un atome d'acide sulfurique est saturé par quatre volumes de bicarbure d'hydrogène comme il le serait par quatre volumes d'ammoniaque.

M. Dumas appuie surtout sa théorie de l'action remarquable qu'exerce le gaz ammoniaque sur l'éther oxalique; on observe en effet que sous l'influence de ce gaz l'éther oxalique est décomposé, qu'une portion de l'hydrogène bi-carboné se sépare avec toute l'eau et forme de l'alcool, alors qu'un demi-atome d'ammoniaque vient remplacer le bi-carbure, et forme un sel anhydre d'ammoniaque et d'hydrogène bi-carboné auquel M. Dumas donne le nom *d'oxaméthane*, Remarquons ici que l'action de l'ammoniaque liquide et concentré sur l'éther oxichloro-carbonique donne naissance à un composé que l'on a aussi désigné sous le nom d'*uréthane*. Un fait important avait été signalé à l'appui de cette opinion par M. Faraday : c'était la combinaison directe de l'acide sulfurique et de l'hydrogène bi-carboné; mais de nouvelles expériences de M. Liébig semblent prouver que l'hydrogène bi-carboné, lorsqu'il est bien pur, ne se combine avec aucun acide.

Cette théorie de M. Dumas, qu'il n'a d'ailleurs émise que parce-qu'elle lui offre un moyen général d'envisager diverses séries de combinaisons qui lui semblent analogues, est loin d'être à l'abri de toute objection; et d'abord comment expliquer cette absence d'alcanilité dans l'hydrogène bi-carboné, qui cependant offre au dire de ce chimiste les caractères essentiels de l'ammoniaque, savoir, la pro-

priété de saturer les acides, et une même capacité de saturation? faut-il l'attribuer à son insolubilité dans l'eau qui ne lui permettrait plus d'affecter les réactifs ordinaires des alcalis, ou bien encore admettrons-nous que le gaz possède des propriétés alcalines trop faibles pour agir sur ces mêmes réactifs ; mais, dans ce cas, comment expliquer cette stabilité si grande dans les sels qu'il forme avec les acides, stabilité que l'on ne remarque que chez les sels dont les éléments ont une énergie puissante.

Mais que répondre ensuite à M. Liébig qui a conclu de ses expériences que l'hydrogène bi-carboné bien pur ne se combine avec aucun acide, et qui n'a jamais pu obtenir directement et avec de l'éther oxalique pur le composé double d'hydrogène bi-carboné et d'ammoniaque, sur l'existence duquel M. Dumas établit surtout la probabilité de son hypothèse ? Est-il d'ailleurs plus rationnel de considérer l'éther comme un hydrate de bi-carbure d'hydrogène, c'est à dire comme un sel, que d'admettre avec M. Liébig l'existence d'un oxide radical composé ? N'est-ce pas en effet engager les chimistes à considérer certains corps d'une manière bizarre, pourvu toutefois que le nombre d'atomes élémentaires de ces corps permette de les représenter d'une manière variable, considérera-t-on, comme l'observe M. Liébig, l'acide oxalique comme un carbonate d'oxide de carbone ou l'acide formique comme un hydrate de ce même oxide? Cet abus de formule conduirait évidemment la chimie organique dans une voie déplorable d'incertitude et de confusion.

Ne voyons-nous pas d'ailleurs lorsque l'acide sulfurique agit sur l'alcool pour former l'acide sulfovinique, que cet acide ne joue là qu'un rôle ordinaire; et en effet l'alcool n'est autre chose qu'un sel d'éther, car nous considérons ici l'eau comme jouant le rôle d'acide par rapport à l'éther. Lors du contact de l'acide sulfurique celui-ci agit par sa plus grande affinité, élimine l'eau acide plus faible que lui, et forme une sulfate d'éther; ce n'est donc pas de l'eau que l'acide sulfurique enlève à l'alcool , il chasse au contraire cette eau pour se combiner avec l'éther.

Que si l'on objecte à cette opinion que l'eau jouant ici le rôle d'acide elle devrait être enlevée par des bases puissantes, nous répondrons avec M. Liébig que cela arrive en effet, et que l'on obtient bien de l'éther par le contact du potassium qui s'oxide dans l'alcool absolu, et passe ainsi à l'état de potasse; cette potasse s'hydrate, et l'éther paraîtrait des lors avec toutes ses propriétés, s'il ne contractait combinaison avec ce même oxide de potassium ; ces composés, que l'on peut isoler sous forme de petits cristaux blancs reproduisent ensuite de l'alcool lorsqu'on vient à les plonger dans l'eau.

Quelque ingénieuse que soit la théorie de M. Dumas sur la nature de

l'éther, nous hésitons ici à la regarder comme l'expression de la vérité, et nous nous rangerions bien plus facilement à l'opinion de M. Liébig, qui du moins a l'avantage de nous montrer tout formé l'oxide de ce radical imaginaire peut-être. Nous ne retrouvons en effet dans l'éther par aucun moyen connu ni de l'eau ni de l'hydrogène bi-carboné. La pile, ce moyen si énergique de décomposition, n'indique nullement la présence de l'eau ; on ne la retrouve point encore au moyen de l'acide sulfurique anhydre qui possède pour elle une si grande affinité ; le chlorure d'arsenic, qui en décèle les plus petites quantités, est tout à fait sans action sur l'éther sulfurique.

Si nous ajoutons à cela que les acides se combinent avec l'éther sans éliminer cette eau qui le constituait hydrate de bi-carbure d'hydrogène, comme ils agissent ordinairement à l'égard des bases hydratées, nous aurons les raisons principales qui nous font pencher pour la théorie de M. Liébig.

Considérés du point de vue de M. Dumas les composés éthérés peuvent donc être représentés, savoir : ceux de la première classe comme des hydrates d'hydrogène bi-carbonés; il était alors nécessaire de regarder l'alcool comme le bi-hydrate de la même base : les éthers de la seconde classe sont des composés formés d'un volume de bi-carbure et d'un volume d'hydracide; enfin les éthers à oxacides renferment toujours un atome de l'acide, un atome de bi-carbure d'hydrogène et un atome d'eau.

A côté de cette théorie nous devons nécessairement ranger celle qui consiste à regarder l'éther, non plus comme un hydrate d'hydrogène bi-carboné, mais bien comme celui d'un carbure d'hydrogène $C^4 H^4$, auquel on a donné le nom d'éthérine; nous aurons donc la série suivante :

$C^8 H^8$ hydrogène bi-carboné.
$C^8 H^8, H^2 O$ = éther sulfurique.
$C^8 H^8 H^4 O^2$ = alcool.
$C^8 H^8 H^2 C H$ = éther chlorhydrique.
$C^8 H^8 C^4 O^3 H^2 O$ = éther oxalique.

Avant d'attribuer des propriétés basiques à l'hydrogène bi-carboné MM. Dumas et Boullay avaient imaginé, d'après les résultats de leurs belles expériences sur l'alcool, que l'éther sulfurique pourrait bien être une base, et l'alcool un hydrate de cette même base ; cette idée, ils l'abandonnèrent ensuite pour adopter celle que nous venons de développer; quelques chimistes la recueillirent toutefois, et, défendue d'abord par M. Berzélius, elle a été ensuite complétement adoptée par M. Liébig, qui l'a étendue et en a fait naître une théorie générale de la composition des éthers.

Cette théorie, nous l'avons déjà sommairement énoncée dans l'appréciation de la théorie de M. Dumas; elle consiste à regarder l'éther comme un oxide d'un radical composé $C^8 H^{10}$, auquel M. Liébig donne le nom d'éthyle. Ce composé joue dans les éthers le rôle de corps simple; combiné avec un atome d'oxigène, il constitue l'éther hydrique ou oxide d'éthyle; cet oxide lui-même se comporte à l'égard des acides comme les bases ordinaires; uni avec un atome d'eau il constitue un hydrate en tout semblable aux hydrates de potasse et de chaux, et perdant comme eux toute son eau en se combinant avec les acides : cet hydrate n'est autre que l'alcool.

L'oxide d'éthyle, lorsqu'il se trouve en contact, dans des circonstances favorables, avec les hydracides, se comporte à leur égard comme les oxides métalliques, c'est à dire qu'il se forme de l'eau et un composé binaire anhydre.

Enfin les éthers formés par les oxacides ne sont autre chose que de véritables sels d'oxide d'éthyle, et les sulfovinates, phosphovinates, etc., des sels doubles d'oxide d'éthyle et de la base qui caractérise le sulfovinate.

On voit facilement que cette théorie tend uniquement à confondre dans un même groupe l'éther et les oxides métalliques.

Certes, on retrouve bien chez l'éther sulfurique les propriétés principales qui caractérisent les composés désignés en chimie sous le nom de bases; ce corps jouit surtout à un degré très éminent de la propriété indispensable, celle de neutraliser les acides d'une manière absolue; mais peut-on, par cela seul, considérer l'éther comme un oxide, et admettre par suite une analogie parfaite entre les composés qu'il peut former avec les acides et les sels proprement dits? Telle est cependant l'opinion de M. Liébig, c'est aussi celle de plusieurs chimistes.

Si on considère, d'un côté, que l'éther forme, avec les acides, des composés parfaitement neutres et d'une si grande stabilité qu'il faut souvent détruire le composé pour retrouver les traces de l'acide, on est tout d'abord porté à regarder ce corps comme une base puissante; mais, d'un autre côté, quand on voit ces composés n'obéir aucunement aux lois de décomposition qui régissent les sels ordinaires, on est tenté de se demander si l'éther n'est point un corps particulier, sans analogue peut-être dans la science, et formant avec les acides des composés dont il est impossible de prévoir aucune propriété.

Rappellerons-nous ici l'explication de ces faits telle qu'elle fut présentée par M. Ampère, et attribuerons-nous avec lui la résistance aux décompositions ordinaires que l'on observe dans les composés éthérés au peu de conductilité qu'offrent ces corps à l'électricité?

Nous serions forcés d'admettre, dans ce cas, que l'action chimique s'exerce en raison directe des mouvements électriques. Mais cette explication est-elle véritablement satisfaisante? et la forme elle-même des molécules ne doit-elle pas surtout faire sentir son influence dans la formation et la décomposition des corps?

Des objections n'ont pas toutefois manqué à la théorie de M. Liébig; mais, il faut le dire, aucune d'elles n'était concluante, aucune n'était décisive.

La première et la seule de ces objections qui soit véritablement fondée est celle qui s'élève contre l'existence de l'éthyle; toute la théorie de M. Liébig repose en effet sur ce corps hypothétique que tous les efforts de la science actuelle n'ont encore pu extraire ni de son oxide, ni de ses autres composés; mais combien de corps n'avons-nous point encore isolés que l'on regarde cependant comme parfaitement acquis à la science.

Ne pouvant pas d'ailleurs, de leur côté, établir l'alcalinité de l'hydrogène bi-carboné, les partisans de cette dernière théorie trouvent cependant raisonnable d'admettre que l'éther, s'il était véritablement une base, devrait manifester des propriétés alcalines; ils admettent aussi que l'oxide d'éthyle devrait se combiner directement avec les hydracides et les oxacides à la manière du plus grand nombre des oxides métalliques, sans songer qu'eux-mêmes ne peuvent pas plus obtenir de l'éther acétique, par exemple, avec de l'hydrogène bi-carboné de l'eau et de l'acide acétique; ils ajoutent que le chlore surtout, ayant tant d'affinité pour l'éthyle, il est surprenant de ne point obtenir le chlorure d'éthyle par le contact de l'éther et de l'acide chlorhydrique; ils invoquent aussi cette indifférence remarquable des sels d'oxides d'éthyle, eu égard à la manière dont agissent les sels à bases métalliques, à acide correspondant.

Ce sont là, il faut en convenir, d'étranges objections, alors surtout qu'elles sont émises par les partisans d'une théorie à laquelle elles sont tout aussi contraires qu'à celle qu'ils veulent combattre. Un mot suffit en effet pour les renverser, et ce mot a été prononcé par M. Liébig: c'est que l'éther n'agit point comme les autres bases, précisément parcequ'il est de l'éther et non de la potasse ou de l'ammoniaque.

Nous pourrions bien invoquer ici de nouveau, à propos de l'inertie de l'éther à l'égard des réactifs, l'explication de M. Ampère, ou même la formule des molécules; nous pourrions, à l'occasion des combinaisons directes, nous récrier que l'état naissant des éléments, ou au moins de l'un d'eux, est ici nécessaire pour la formation des composés éthérés; nous appuierons cette explication en citant ici la production de l'acide acétique lorsqu'on fait passer dans une solu-

tion alcoolique d'acétate de potasse un courant de gaz acide carbonique.

Mais n'allons point chercher des réponses à des objections vagues dans des faits peu connus de leur nature, et rappelons quelques-unes de ces bizarreries observées dans des corps bien connus, et qui n'en deviennent que plus inexplicables; rappelons que l'hydrate de potasse ne décompose point le cyanure d'argent, que le cyanate acide d'argent ne précipite point par les chlorures métalliques, ni le purpurate par l'acide chlorhydrique; rappelons-nous que la chaux et la baryte ne se combinent point avec l'acide carbonique que leurs hydrates absorbent avec tant d'avidité; souvenons-nous enfin que dans la science tout fut d'abord inintelligible, et que le temps et le génie rendirent toujours facile ce qui d'abord était inexplicable.

FIN.

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE

ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE

PAR PIERRE JOBERT,

DE CÉRON, DÉPARTEMENT DE SAÔNE-ET-LOIRE,

le 31 août 1839.



PARIS,

POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE DU CROISSANT-MONTMARTRE, 12.

—

1839.

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

SIROP DE QUINQUINA AU VIN.

SYRUPUS CUM KINAKINA VINO PARATUS.

℞. Extrait mou de Quinquina (*Extractum molle Kinæ-kinæ*), ...	28
Vin de Lunel (*Vinum album Lunatense*), ...	500
Sucre blanc (*Saccharum album*), ...	750

Faites dissoudre l'extrait de Quinquina dans le vin; filtrez la dissolution, ajoutez-y le sucre, et faites un sirop par simple solution en vase clos.

Chaque once de sirop contient 12 grains d'extrait de Quinquina.

TABLETTES DE MAGNÉSIE.

TABELLÆ CUM MAGNESIA.

℞. Magnésie pure (*Magnesia pura*), ...	96
Sucre blanc (*Saccharum album*), ...	407
Mucilage de gomme adraganthe (*Mucago cum gummi tragacantha*).	Q. S.

Faites suivant l'art des tablettes de treize grains. Chaque tablette contiendra trois grains de Magnésie.

EXTRAIT DE RATANHIA.

EXTRACTUM RADICIS KRAMERIÆ IXINÆ.

℞. Racine sèche de Ratanhia (*Krameria ixina*). . 1000

Coupez la racine de Ratanhia en tronçons minces; faites-la sécher à l'étuve, et réduisez-la en poudre demi-fine en la passant au moulin; humectez cette poudre avec la moitié de son poids d'eau distillée froide, et après douze heures de contact tassez-la convenablement entre deux diaphragmes dans un cylindre en étain; lessivez-la avec de l'eau distillée à 15 à 20 degrés; arrêtez l'écoulement des liqueurs aussitôt qu'elles passeront peu concentrées; chauffez-les au bain-marie; passez-les pour séparer le coagulum qui se sera formé, et procédez à l'évaporation au bain-marie jusqu'en consistance d'extrait.

TEINTURE ÉTHÉRÉE DE PERCHLORURE DE FER.

(*Teinture de Bestuchef ou du docteur Klaproth.*)

TINCTURA ÆTHEREA CUM CHLORURETO FERRICO.

℞. Perchlorure de fer sec (*Chloruretum ferricum*). . 32
Liqueur d'Hoffmann (*Æther alcoolisatus*). . 224

Mettez le chlorure de fer avec la liqueur d'Hoffmann dans un flacon bouché à l'émeri; la dissolution s'opérera avec facilité : conservez à l'abri de la lumière.

ÉLECTUAIRE LÉNITIF.

LENITIVUM.

℞. Orge entière (*Hordeum vulgare*) 64
Racines de Polypode de chêne (*Polypodium vulgare*).
—— de Réglisse (*Glycyrrhiza glabra*). . . . 32

Feuilles fraîches de Scolopendre officinale (*Scolopendrium officinarum*)	48
—— fraîches de Mercuriale (*Mercurialis annua*)	125
Raisins secs (*Vitis vinifera*).	64
Prune de Damas (*Prunus domestica*)	48
Jujubes (*Ziziphus vulgaris*)	48
Tamarin (*Tamarindus indica*)	64
Séné (*Cassia acutifolia*).	64
Sucre (*Saccharum*)	1250
Pulpe de Tamarins (*Pulpa Tamarindorum*) .	192
Pulpe de Casse (*Pulpa Cassiæ*)	192
——de pruneaux (*Pulpa prunorum*)	192
Poudre de follicules de Séné (*Pulvis folliculorum Sennæ*)	160
——de Fenouil (*Pulvis seminum Fœniculi*) . .	8
—— d'Anis (*Pulvis seminum Anisi*). . . .	8

Faites bouillir dans l'eau d'abord l'orge jusqu'à ce qu'elle soit crevée, ensuite le Polypode, et enfin la racine de Réglisse, les feuilles de Scolopendre et de Mercuriale et les fruits. Passez avec expression.

Faites séparément une légère décoction des feuilles de Séné et passez; mêlez les deux décoctions, et faites-les évaporer ensemble jusqu'à ce qu'elles soient réduites à cinq livres (2500); ajoutez-y le Sucre, et faites un sirop très cuit dans lequel vous délayerez d'abord les pulpes, et ensuite les poudres de Séné, de Fenouil et d'Anis.

MAGNÉSIE.

(*Magnésie calcinée.*)

OXIDUM MAGNESICUM.

℞. Magnésie blanche (*Carbonas magnesicus cum aquâ.*) 50

Calcinez-la dans un creuset jusqu'à dégagement complet de l'eau et de l'acide carbonique qu'il renferme.

Comme la magnésie est très légère, on est ordinairement obligé d'opérer sur des volumes considérables, et l'on ne trouve pas facilement des creusets d'une capacité convenable; on les remplace avantageusement par des vases en terre non vernissés, nommés *camions*, de deux litres et demi de capacité environ : on en renverse

deux l'un sur l'autre, et on les assujettit dans cette position au moyen d'un fil de fer assez fort. Le vase supérieur doit être percé dans son fond d'une large ouverture. L'ensemble de ces deux vases, ainsi disposés, représente un grand creuset surbaissé, renflé à sa partie moyenne; on y met le carbonate de magnésie qu'on veut décomposer; on le place dans un fourneau convenable, et l'on chauffe de manière à le porter au rouge naissant. Le volume du carbonate de magnésie étant considérable, il faut un temps assez long et une température soutenue avant qu'il soit décomposé jusqu'au centre; on peut accélérer cette décomposition en remuant la matière avec une cuillère en fer, de façon à ramener dans le centre la portion qui se trouve à la circonférence et qui a déjà éprouvé l'action de la chaleur. L'opération doit être faite avec précaution, parce qu'elle donne lieu à un grand dégagement de gaz qui, en raison de la légèreté de la matière, pourrait facilement en projeter une portion hors du creuset.

La magnésie est suffisamment calcinée lorsque, projetée, après son refroidissement, dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, elle s'y dissout sans effervescence par l'agitation.

Elle doit être tenue dans des flacons bouchés. Lorsqu'elle est pure, sa dissolution dans l'acide chlorhydrique ne doit pas précipiter par le bi-carbonate de potasse à la température ordinaire; la même dissolution convenablement acidulée par l'acide chlorhydrique ne doit pas précipiter non plus par l'addition de l'ammoniaque en excès.

PHOSPHATE DE SOUDE CRISTALLISÉ.

PHOSPHAS SODICUS CUM AQUA.

℞. Phosphate acide de chaux (*Bi-phosphas calcicus*). 200
Carbonate de soude (*Carbonas sodicus*). . . . Q. S.

Dissolvez le carbonate de soude dans l'eau, versez la dissolution par parties dans le phosphate acide de chaux jusqu'à ce que la liqueur verdisse le sirop de violette; filtrez, lavez le dépôt avec de l'eau; ajoutez cette liqueur à la première, évaporez le tout jusqu'à 25° de l'aréomètre, et laissez cristalliser par refroidissement.

Les eaux mères seront évaporées de nouveau; on s'assurera préalablement qu'elles ont encore une réaction alcaline; s'il en était autrement, on y ajouterait une nouvelle quantité de carbonate de soude jusqu'à ce que l'effet indiqué fût produit.

Tous les cristaux réunis seront redissous de nouveau et purifiés par une nouvelle cristallisation.

Le phosphate de soude cristallisé est efflorescent; il contient 71,72

pour 100 d'eau de cristallisation; il se dissout dans quatre parties d'eau à 16° et dans deux parties d'eau bouillante. Sa solution, lorsqu'il est pur, doit donner avec le nitrate de baryte un précipité blanc entièrement soluble dans l'acide nitrique.

SOUS-NITRATE DE BISMUTH.

(*Blanc de fard, Magistère de Bismuth.*)

SUB-NITRAS BISMUTHICUS.

℞. Bismuth purifié (*Bismuthum purum*). 200
Acide nitrique à 35° (*Acidum nitricum*). . . . 600

Mettez l'acide dans un matras, réduisez le bismuth en poudre grossière, ajoutez-y le métal par portions et avec précaution, afin d'éviter une effervescence trop vive; lorsqu'elle aura cessé, portez la liqueur à l'ébullition pour que la dissolution soit complète, laissez déposer; décantez, évaporez aux deux tiers dans une capsule de porcelaine, et versez le liquide dans 40 ou 50 fois son poids d'eau, en agitant continuellement le mélange; il se formera un précipité blanc très abondant de sous-nitrate de bismuth.

La liqueur surnageant retiendra encore une quantité assez considérable de nitrate acide de bismuth. En versant dans cette liqueur de l'ammoniaque de manière à saturer une portion de l'acide seulement, on précipitera une nouvelle quantité de sous-nitrate qui s'ajoutera au premier. Il faut éviter avec soin de saturer complétement l'acide nitrique, et ajouter l'ammoniaque par petites portions; la liqueur doit conserver toujours une réaction acide très prononcée.

Le sous-nitrate de bismuth est d'un blanc pur; on doit le conserver à l'abri des émanations sulfureuses qui le colorent en brun.

ACÉTATE DE MORPHINE.

ACETAS MORPHICUS.

℞. Morphine (*Morphina*). 8
Acide acétique (*Acidum aceticum*). . . . . Q. S.

Réduisez la morphine en poudre fine; délayez-la dans une petite quantité d'eau chaude, et versez dessus la quantité d'acide qu'il

faudra pour la dissoudre; évaporez à une douce chaleur jusqu'à siccité; pulvérisez la masse restante avec un pilon de verre légèrement échauffé; conservez la poudre dans un flacon bien sec et parfaitement bouché.

L'acétate de morphine bien préparé et exempt de narcotine doit être entièrement soluble à froid dans une solution de potasse caustique.

ETHER ACÉTIQUE.

ÆTHER ACETICUS.

℞. Alcool (*Alcool*) à 33° Cart. (85 cent.)	500
Acide acétique (*Acidum Aceticum*) à 10° . . .	1000
Acide sulfurique (*Acidum sulfuricum*) à 66° . .	312

Versez d'abord l'alcool et l'acide acétique dans une cornue de verre; ajoutez ensuite l'acide sulfurique en agitant pour opérer le mélange. Adaptez à la cornue une allonge et un ballon, et distillez au bain de sable jusqu'à ce que vous ayez recueilli environ 2000 parties.

Ajoutez à la liqueur distillée une petite quantité de carbonate de potasse; agitez; décantez après quelques heures de contact, et distillez de nouveau pour obtenir 1500 de produit.

L'Ether acétique marque 23°; il est employé en cet état pour l'usage médical; mais il n'est point pur : il contient encore beaucoup d'alcool.